

# Herausforderungen beim Recycling wolframhaltiger Schrotte

Stefan Luidold

1.	Charakteristika unterschiedlicher Recyclingmethoden.....	157
1.1.	Schmelzmetallurgie.....	157
1.2.	Direktes Recycling .....	158
1.3.	Indirektes Recycling.....	159
1.4.	Semidirektes Recycling.....	161
2.	Zusammenfassung und Ausblick.....	163
3.	Literatur.....	163

Die Schonung von Primärressourcen durch Einsparen von Energie und das Recycling unterschiedlichster Wertstoffe, insbesondere von Metallen, weist in unserer heutigen, modernen Gesellschaft schon lange einen hohen Stellenwert auf. Hierbei konzentrierte sich bisher die Verwertung von metallischen Stoffen als auch die Entwicklung dafür geeigneter Technologien hauptsächlich auf die großen Stoffströme der klassischen Massenmetalle (Eisen, Aluminium, Kupfer, Magnesium, Blei, Zink, usw.) sowie der sehr kostspieligen Edelmetalle (Ag, Au, Pt, Pd, usw.), während weitere Technologiemetalle im Allgemeinen wenig Beachtung fanden.

Diesbezüglich stellt Wolfram eine Ausnahme dar, weil es trotz seiner vergleichsweise geringen globalen Produktionsmenge von 82.900 Tonnen W-Inhalt im Jahr 2014 [9] schon seit vielen Jahren einem Recycling zugeführt wird als auch diesbezüglich bereits die Untersuchung von vielen Verfahrenskonzepten erfolgte, von denen jedoch bislang nur einige wenige im Industriemaßstab Einsatz finden. Für Österreich ist dieses Metall von besonderer Bedeutung, da dessen Primärproduktion aus Erzen mit 819 Tonnen W-Inhalt im Jahr 2014 [9] auf die Einwohnerzahl bezogen vergleichsweise hoch ausfällt. Darüber hinaus verfügt das Land über Technologien, Industriebetriebe und Anlagen der gesamten Produktionskette (beispielsweise von Hartmetallen, Bild 1) vom Bergbau über die Aufbereitung und Metallurgie bis zur Herstellung von Fertigprodukten als auch für das Recycling bzw. die Rückgewinnung von Wolfram aus Schrotten und sonstigen Reststoffen.

Aus den Hauptanwendungsgebieten von Wolfram und seiner Legierungen bzw. Verbindungen (Bild 2), welche sehr breit gestreut sind, resultiert dass für das Recycling vor allem die Kategorien Hartmetalle sowie Wolfram und W-Legierungen von Interesse sind, während aus wolframhaltigen Stahlschrotten bevorzugt wiederum Stähle hergestellt werden und bezüglich der Wolframchemikalien deren dissipative Verteilung in den verschiedensten Anwendungen ein wirtschaftliches Recycling des Wolframgehalts nicht zulässt. Ein wesentlicher Vorteil der Verwertung bzw. Nutzung diverser W-haltiger

Sekundärrohstoffe besteht in ihren zumeist hohen Wolframgehalten, welche die von üblichen Erzen (< 1 Prozent  $WO_3$ ) aus auch zum Teil jene von Konzentraten aus der Erzanreicherung (handelsüblich > 65 Prozent  $WO_3$ ) übersteigen. [6, 7]

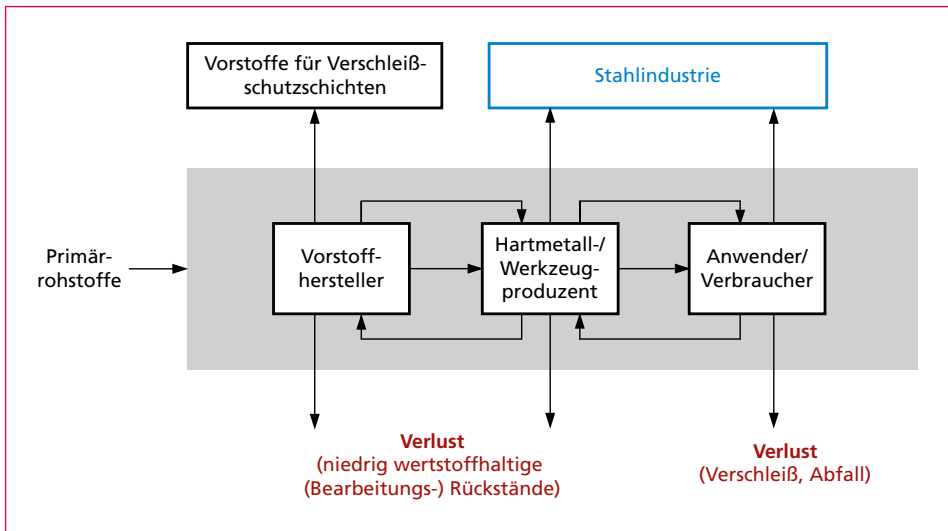


Bild 1: Stoffkreislauf von Hartmetall

Quelle: Ruthhardt, R.: Hartstoffe, Hartstoffschichten, Werkzeuge, Verschleißschutz. Frankfurt, Deutschland: Werkstoff-Informationsgesellschaft, 1997

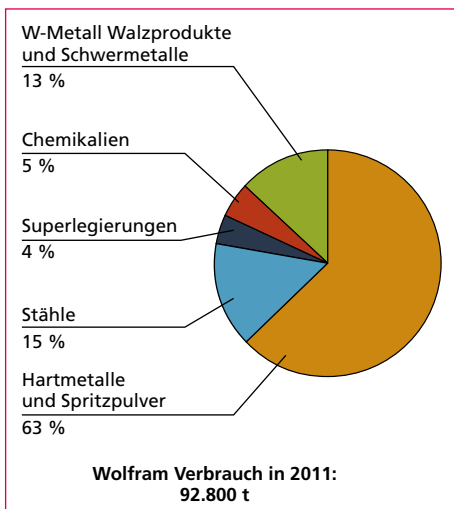


Bild 2: Wolframverbrauch (2011: 92.800 Tonnen) der unterschiedlichen Anwendungsgebiete

Quelle: Gille, G.; Meier, A.: Recycling von Refraktärmetallen. In: Karl Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 5. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012

Bei den Schrottarten sind einerseits Hart- (Stückiges Material) von Weichschrotten (feine Partikel, Pulver, Staub, Schlämme, Späne und Grünlinge) sowie andererseits Hartmetall- von Metall- bzw. Legierungsschrotten zu unterscheiden [5]. Hinsichtlich der zahlreichen Methoden zur Verwertung dieser Schrotte kann eine zweckmäßige Einteilung der untersuchten Konzepte bis hin zu den eingesetzten Verfahren in vier Gruppen erfolgen (Schmelzmetallurgie sowie direktes, semidirektes und indirektes Recycling). Eine Auflistung üblicher W-haltiger Schrotte befindet sich in Tabelle 1. Hierbei sind jeweils nur bestimmte Schrottarten für die betreffenden Verwertungstechnologien geeignet, um wiederum die vorgegebenen Spezifikationen der daraus gewonnenen Produkte (Reinheit, usw.) zu erfüllen.

Gruppe	Schrottart	W-Gehalt Gew.-%
Hart- schrott	Hochreines W	≥ 99
	Oxidpartikelverstärkte W-Legierungen (ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	96 – 98
	Hartmetallstücke (enthalten auch Co und Ta)	60 – 97
	Wolfram-Schwermetall	92 – 94
	Wolfram-Kupfer	60 – 90
Weich- schrott	Reine W-Pulver	98 – 100
	W-Schleifschlämme	30 – 60
	W-Schneidrückstände	70 – 80
	Hartmetallpulver	60 – 95
	Hartmetall-Schleifschlamm	15 – 60
	Wolfram-Schwermetallpulver	92 – 97
	Wolfram-Schwermetallspäne	92 – 97
	W-Cu-Pulver und Grünlinge	50 – 90
Kehricht (aus verschiedenen Quellen)	40 – 60	

Tabelle 1:

Typische wolframhaltige Schrotte und Reststoffe

Quelle: Lassner, E.; Schubert, W.-D.: Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. New York, USA: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999

## 1. Charakteristika unterschiedlicher Recyclingmethoden

In den nachfolgenden Unterkapiteln wird auf die wesentlichen Merkmale der vier Verfahrensgruppen zum Recycling von W-haltigen Schrotten eingegangen. Insbesondere befinden sich darunter die Vorteile als auch Nachteile sowie die vorliegenden Einschränkungen und Herausforderungen, welche für eine bessere Nutzung des vorliegenden Recyclingpotenzials an Wolfram zu lösen bzw. überwinden sind.

### 1.1. Schmelzmetallurgie

Bei der schmelzmetallurgischen Verwertung von W-haltigen Schrotten und Reststoffen finden diese neben anderen Materialien Verwendung als Einsatzmaterial für die Herstellung von W-haltigen Produkten. Dazu zählen vor allem Superlegierungen, Stellite, eutektisches Schmelzkarbid, Menstruum WC, Werkzeugstahl, Ferrowolfram und diverse Schmelzzusätze. Dabei sind jedoch je nach geforderter Produktqualität nur bestimmte Schrottarten (Tabelle 1) verwendbar. Beispielsweise lassen sich Wolfram-Kupfer, Hartmetall-Schleifschlamm und W-Schneidrückstände überhaupt nicht in dieser Route einsetzen und zur Gewinnung von Superlegierungen ist ausschließlich hochreines Wolfram geeignet. Wolframhaltige Stahlschrotte kommen im Gegensatz dazu wiederum nur in Stahlwerken zum Einsatz. [7]

Diese Technologie weist jedoch den Vorteil auf, dass die oxidischen Komponenten der Schrotte und Reststoffe (Schleifmittel, usw.) in die Schlacke gelangen, während die löslichen Verunreinigungen in der Metallschmelze homogen verteilt werden. Die hierbei zur Anwendung gelangenden Wolframmengen lassen sich jedoch nur mehr durch Umschmelzen und nicht mehr mittels anderer Verfahren recyceln und sind daher für den Wolframkreislauf verloren.

## 1.2. Direktes Recycling

Die direkten Recyclingverfahren wandeln die im Lieferzustand eingesetzten Schrotte durch physikalische oder chemische Methoden zu Pulver von grundsätzlich gleicher Zusammensetzung um. Es werden jedoch zusätzlich jeweils die für das jeweilige Verfahren typischen Verunreinigungen eingeschleppt, während eine Abtrennung unerwünschter Bestandteile nicht erfolgen kann. Aus diesem Charakteristikum resultieren folgende Anforderungen an das Einsatzmaterial: [7]

- Die Zusammensetzung des Schrottes und des gewünschten Endprodukts müssen übereinstimmen.
- Hohe Schrottqualitäten sind erforderlich (reiner WC/Co-Hartschrott ohne Gehalte an TiC, TaC, usw. enge Korngrößenverteilungen).
- Das aus dem Recyclingprozess erhaltene Pulver hat eine aus metallurgischer Sicht annehmbare Gestalt aufzuweisen.
- Während der Verarbeitung sind Kontaminationen zu vermeiden.

Dies bedeutet unter anderem, dass die Schrotte keine Beschichtungen aufweisen dürfen (Wendeschneidplatten und andere Zerspanungswerkzeuge) und bevorzugt sortenrein zu sammeln sind, da die Beschichtungsmaterialien (Karbide, Nitride, usw. der Elemente Ti, Cr, Al, Hf und Ta sowie  $Al_2O_3$ ) im Hartmetall massive Qualitätseinbußen verursachen.

Typische Vertreter dieser Recyclingmethode sind der Zink- und der Coldstream-Prozess, wobei vor allem ersterer von industrieller Bedeutung ist. So findet der Zinkprozess in den USA für die Aufarbeitung von 25 Prozent des produzierten Hartmetalls Verwendung [11]. Hierbei werden deren stückige Schrotte im ersten Schritt mit hochreinem, flüssigem Zink bei 800 bis 1.000 °C unter  $N_2$ - oder Ar-Atmosphäre in einem Graphittiegel behandelt, wobei die entstehenden intermetallischen Phasen ( $Co_2Zn_{28}$ , etc.)

durch die Volumenzunahme eine Zerstörung des Verbunds bewirken. Anschließend erfolgt als zweiter Schritt die Entfernung des Zinks mittels Destillation im Vakuum und daran anschließend eine Aufbereitung durch Brechen, Mahlen und Sieben. Nachteilig an dieser Vorgangsweise sind neben den Anforderungen an das Einsatzmaterial die lange Prozessdauer von etwa 30 Stunden sowie die Aufnahme von rund 0,1 Prozent Eisen, während sich die Verringerung des Kohlenstoffgehalts um 0,12 bis 0,15 Prozent ausgleichen lässt und der Zinkgehalt weniger als 40 ppm beträgt. [7]

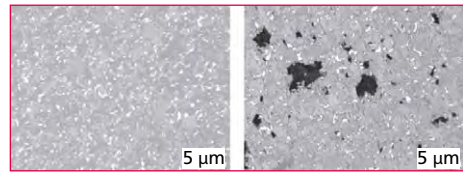


Bild 3: Gegenüberstellung der Gefüge von Hartmetall aus Primärmaterial (links) und aus Rezyklat von beschichteten Schrotten (rechts)

Quelle: Ebner, T.: Konzepte zur Optimierung des Hartmetallrecyclings. Dissertation, Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich, 2016

Obwohl sich die Zinktechnologie durch einen niedrigen Energiebedarf, geringe Abfallmengen und minimale Produktionskosten auszeichnet, werden die Schrotte daher dennoch größtenteils chemisch aufbereitet (indirektes Recycling). [7]

Im Gegensatz dazu wird beim Coldstream-Prozess Hartmetallschrott mit bis zu 4 mm Korngröße in eine Venturidüse eingebracht, wobei der starke Luftstrom (Pressluft mit 70 bar) die Partikel bis auf die zweifache Schallgeschwindigkeit beschleunigt. Anschließend brechen diese durch das Auftreffen auf eine massive Prallplatte auf. Diese besteht ebenfalls aus Hartmetall, um Kontaminationen durch Fremdmaterial zu minimieren. Beim Eintritt der Luft in die Zerkleinerungskammer führt deren adiabate Expansion (Joule-Thomson-Effekt) zu einer Abkühlung der Teilchen, wodurch diese vor einer Oxidation geschützt sind. Daran anschließend lässt sich das gesamte Material klassieren. Das Überkorn aus dem Windsichter als Klassierapparat wird abgetrennt und in den Zerkleinerungsschritt zurückgeführt. Das Unterkorn gelangt mittels pneumatischem Transport in nachgeschaltete Zyklone und Staubfilter. [13]

Während sich dieses Verfahren durch einen vergleichsweise geringen Energiebedarf, geringe Investitionskosten, Umweltfreundlichkeit und ein direkt wiedereinsetzbares Produkt auszeichnet, kommt es kaum zur alleinigen Anwendung. Unwirtschaftlich wird dieses Verfahren vor allem bei höheren Bindemetallgehalten ( $> 10$  Prozent), weil Cobalt die Zähigkeit des Werkstoffverbundes erhöht und ein Herausbrechen der Karbide erschwert. Ebenso wie beim Zinkprozess lassen sich keine Verunreinigungen abtrennen, sondern es tritt vielmehr eine Verunreinigung ein. Diese umfasst hauptsächlich die Oxidation des Schrottes durch den Sauerstoff der Luft oder den Abrieb von der Prallplatte, sofern kein artgleiches Material Verwendung findet. Vor allem muss darüber hinaus stückiger Schrott erst gebrochen werden, um ausreichend kleine, einsetzbare Fragmente zu erhalten. [13]

Etwas vorteilhafter ist eine Kombination beider Prozesse, wobei in einem ersten Schritt der Hartmetallschrott durch Zink infiltriert und anschließend im zweiten Schritt mittels Coldstream-Verfahren zerkleinert wird. Hierbei führt letzteres zu einer Verringerung der Anzahl an notwendigen Durchläufen. [13]

### 1.3. Indirektes Recycling

Grundsätzlich sind bei diesen Recyclingmethoden die meisten Schrotte und Reststoffe verwertbar, weil diese im Wesentlichen nach einer zweckmäßigen Vorbehandlung eine Einschleusung des Materials in die Primärroute der Wolframgewinnung (Bild 4) darstellen.

So erfolgt beispielsweise für den Aufschluss von Hartmetallen eine Behandlung des Schrottes in Salzschnmelzen. Hierbei bewirken vor allem Natriumnitrit, -nitrat und -hydroxid ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$ ) eine stark exotherme Oxidation während Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) durch Bildung von gut löslichem Natriumwolframat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) für den Aufschluss sorgt. Da bei der anschließenden Laugung jedoch auch Aluminium, Silizium, Molybdän und Vanadium mitgelöst werden, ist anschließend ebenso wie bei der Verarbeitung von Konzentraten die gesamte Hydrometallurgie zu durchlaufen. [13]

Daraus resultiert der besondere Vorteil, dass beim Endprodukt bezüglich der Qualität keine Unterschiede zwischen Primär- und Sekundärrohstoff bestehen. Dem gegenüber stehen die Nachteile, dass dazu teure sowie energieaufwändige Prozesse notwendig sind und auch beträchtliche Mengen an Rückständen anfallen.

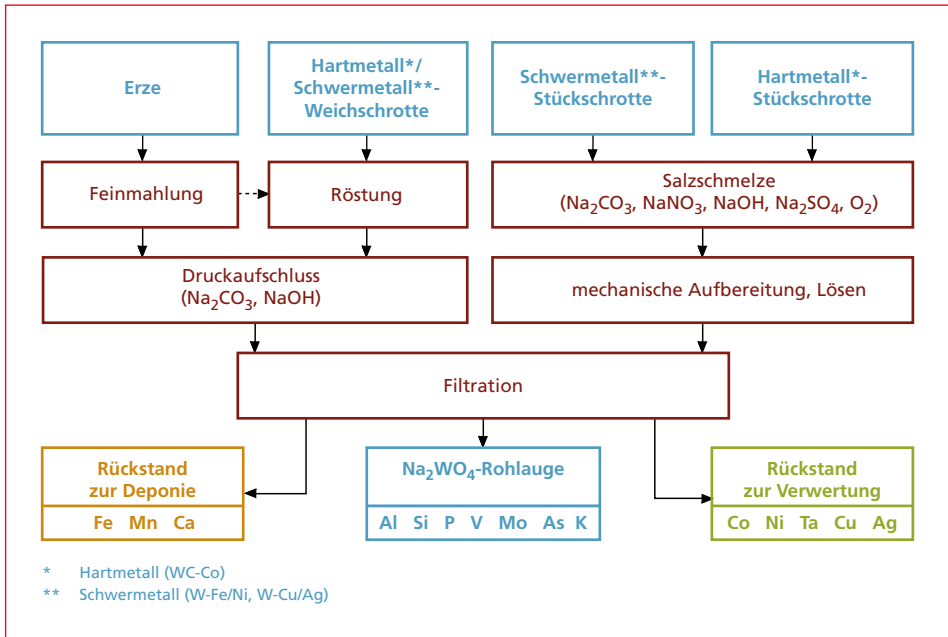


Bild 4: Erster Teil der Hydrometallurgie zur Gewinnung von Wolfram

Quelle: Gille, G.; Meier, A.: Recycling von Refraktärmetallen. In: Karl Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 5. Neuruppin, Deutschland: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012

Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass auch bei dieser Rückgewinnungsrouten die Schrotte sowie Reststoffe bestimmte Anforderungen (Tabelle 2) zu erfüllen haben

Tabelle 2: Chemische Kenndaten für Pulverrücklauf, Pressbruch sowie Hartmetallstücke

Element	Gehalt Gew.-%	Oxid	Gehalt Gew.-%
Aluminium	< 5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 2
Nickel	< 2	NiO	< 2,5
Phosphor	< 0,05	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,23
Arsen	< 0,01	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,03
Silizium	< 5	SiO <sub>2</sub>	< 10,7
Molybdän	< 0,3	MoO <sub>3</sub>	< 0,5
Vanadium	< 0,2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,7

Quelle: Wolfram Bergbau und Hütten AG, 2004; Internet: [http://www.wolfram.at/wolfram\\_at/wDeutsch/produkte/index3223655460navidW2688000000000.html?navid=8](http://www.wolfram.at/wolfram_at/wDeutsch/produkte/index3223655460navidW2688000000000.html?navid=8)

als auch frei von Bor sowie Schwefel und die anhaftenden Öle von Halogenen sein müssen. Sonstige Rücklaufmaterialien erfordern einen Gebrauchstest bezüglich ihrer Oxidierbarkeit und ihres Aufschlussverhaltens. [12]

Diese Spezifikationen ergeben sich nicht nur daraus, dass bestimmte Verunreinigungen beim Recycling die Wolframausbeute wesentlich verringern beziehungsweise prozesstechnische Schwierigkeiten verursachen, sondern einige Elemente bereits in geringsten Spuren (ppm-Bereich) Auswirkungen auf die

pulvermetallurgische Weiterverarbeitung und somit letztendlich auf die Produkteigenschaften haben. Aus diesem Grund werden in den Wolframprodukten zu meist sehr hohe Reinheiten (Tabelle 3) erzielt.

Zu den bekannten Effekten von Verunreinigungselementen während der Reduktion des Oxids zum Metall zählen die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie des Kornwachstums, wodurch sich die Korngröße des resultierenden Pulvers verändert. Weitere beeinflusste, für die anschließende Pulvermetallurgie bedeutende Eigenschaften umfassen die Korngrößenverteilung, die Morphologie und Agglomeration der Partikel sowie die Schüttdichte und Verdichtbarkeit des Pulvers.

Tabelle 3: Typische bzw. garantierte Gehalte an Verunreinigungen in Wolframprodukten

Element	Typischer Wert	Garantierter Wert
	ppm	
Aluminium	1	15
Chrom	3	20
Kupfer	1	10
Eisen	8	30
Kalium	1	10
Molybdän	12	100
Nickel	2	20
Silizium	1	20
Kohlenstoff	6	30
Wasserstoff	0	5
Stickstoff	1	5
Sauerstoff	2	20
Cadmium	1	5
Quecksilber	0	1
Blei	1	5

Quelle: Plansee SE: Wolfram. Internet: <http://www.plansee.com/de/werkstoffe/wolfram.html>

Untersuchungen am eigenen Lehrstuhl (Angerer et al. [2]) bezüglich der Verwertung von Wolframweichschrott betrafen eine Verfahrensvariante, bei welcher aus dem Hartmetall-Schleifschlamm zuerst mittels Pyrolyse der Ölanteil abgetrennt wurde. Eine anschließende saure Laugung des metallischen Binders bewirkte, dass in der anschließenden oxidierenden Röstung keine nennenswerten Mengen an Wolframaten entstehen. Letztere verbleiben bei der nachfolgenden ammoniakalischen Wolfram-Laugung im unlöslichen Rückstand und verursachen somit eine Verringerung der Wolframausbeute. Durch Eindampfen der resultierenden W-haltigen Lösung kristallisiert letztendlich Ammoniumparawolframat aus, welches anschließend nach dem Stand der Technik (Primärroute) weiter zu verarbeiten ist. Die erhaltenen Ergebnisse (235 ppm Co, 32 ppm Cr und 18 ppm Nb) zeigten, dass sich zwar ohne der aufwändigen Solventextraktion geringe Verunreinigungsgehalte erzielen lassen, welche aber dennoch nicht den hohen Spezifikationen entsprechen und auch das W-Ausbringen mit 88 Prozent gegenüber der Primärroute zu gering ist.

### 1.4. Semidirektes Recycling

Die Methoden dieser Gruppe eignen sich ausschließlich für Materialien, welche aus zumindest zwei unterschiedlichen Phasen bestehen, wobei eine chemisch gelöst wird während die andere(n) intakt bleibt. Durch dieses selektive Herauslösen einer Komponente nimmt die Integrität des Verbundwerkstoffs ab, sodass sich das restliche Material leichter abtragen bzw. zerkleinern lässt.



Bei den Hartmetallen erfolgt ausschließlich die Auflösung der metallischen Matrix, während die Hartphase für einen direkten Wiedereinsatz in der Hartmetallindustrie zurückbleiben soll (Bild 5). Obwohl hierzu über die Jahre hinweg zahlreiche chemische und elektrochemische Konzepte untersucht wurden, welche beispielsweise Angerer et al. [1] zusammenfassten, kam bislang keines zur industriellen Anwendung.

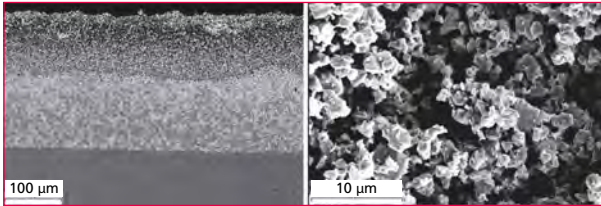


Bild 5:

Querschnitt (links) und Oberfläche (rechts) eines Hartmetalls mit ausgelagter Randschicht

Ein wesentlicher Nachteil der chemischen Varianten stellt die erforderliche Behandlungsdauer dar. Vor allem bei sehr feinkörnigen Sorten mit geringerem Bindemetallanteil und eher milderem Laugungsbedingungen kann diese extrem lang werden während bei aggressiveren Lösungsmitteln auch die Karbidphase angegriffen wird und somit nicht direkt wiedereinsetzbar ist. Die elektrochemischen Löseverfahren zeigen ein ähnliches Verhalten, wobei darüber hinaus auch Passivierungserscheinungen auftreten können, welche die Umsetzung verzögern oder gänzlich verhindern.

Für die gezielte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität sind jedoch noch weitere grundlegende Untersuchungen notwendig, weil über den detaillierten Reaktionsablauf noch wenig Kenntnis herrscht, da die zahlreichen Untersuchungen zur Korrosion von Hartmetall dem entgegengesetzt auf möglichst geringe Umsetzung zielt. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität von Cobalt und Wolframkarbid beinhaltet diese gemäß Hochstrasser-Kurz et al. [5] jedenfalls einen elektrochemischen Vorgang, bei dem das Cobalt die Anode und Wolframkarbid die Kathode bilden.

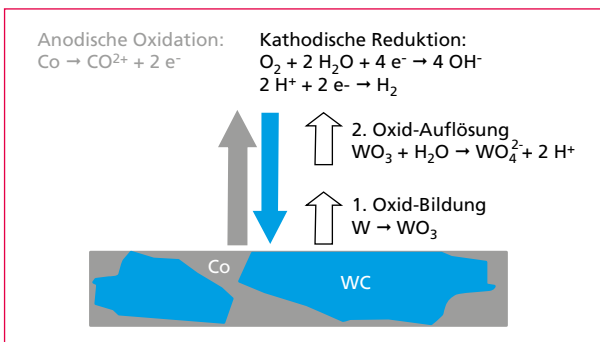


Bild 6:

Reaktionsmodell von Wolframkarbid/Cobalt in wässrigen Lösungen

Quelle: Hochstrasser-Kurz, S. et al.: ICP-MS, SKPFM, XPS, and microcapillary investigation of the local corrosion mechanisms of WC-Co hardmetal. Journal of the Electrochemical Society, 155. 2008, S. C415-C426

Darüber hinaus sind die Beschichtungsmaterialien chemisch oftmals sehr beständig und lassen sich daher bei den anwendbaren Bedingungen zum Teil nicht in Lösung bringen und kontaminieren somit ebenso wie beim Zink-Prozess den Hartstoff und in der Folge das neuerlich daraus hergestellte Hartmetall.



## 2. Zusammenfassung und Ausblick

Die Gegenüberstellung der einzelnen Recyclingtechnologien zeigt, dass sich einerseits die einfachen Verfahren (direktes Recycling) nur für einen kleineren Anteil der verfügbaren Schrotte und Reststoffe eignen und an diese sehr hohe Qualitätsansprüche stellen, während andererseits die Prozesse mit der höchsten Toleranz hinsichtlich der eingesetzten Sekundärrohstoffe (indirektes Recycling) sehr komplex sind und einen enormen Aufwand erfordern. Für den Mittelweg (semidirektes Recycling), bei dem zumindest eine Phase (Karbid-Skelett beim Hartmetall) erhalten bleibt und keine chemische Umsetzung erfordert, sind aufgrund mehrerer Herausforderungen bislang keine industriellen Anlagen in Betrieb. Für ein tiefergehendes Verständnis der im Detail ablaufenden Reaktionen und Vorgänge an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Phasen liegen teilweise noch nicht ausreichende Kenntnisse vor. Diese sind durch weitergehende Grundlagenuntersuchungen zu ergänzen um eine fundierte Ausgangsbasis zur Weiterentwicklung der Recyclingtechnologien für Wolfram zur Verfügung zu haben.

### Danksagung

Der Autor bedankt sich beim Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft sowie der Nationalstiftung für Forschung, Technologie und Entwicklung für die finanzielle Unterstützung.

## 3. Literatur

- [1] Angerer, T. et al.: Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil 1). *World of Metallurgy – Erzmetall*, 64. 2011, S. 6-15
- [2] Angerer, T. et al.: Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil 3). In: *World of Metallurgy – Erzmetall*, 64. 2011, S. 328-336
- [3] Ebner, T.: Konzepte zur Optimierung des Hartmetallrecyclings. Dissertation, Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich, 2016
- [4] Gille, G.; Meier, A.: Recycling von Refraktärmetallen. In: Karl Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): *Recycling und Rohstoffe*, Band 5. Neuruppin, Deutschland: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012
- [5] Hochstrasser-Kurz, S. et al.: ICP-MS, SKPFM, XPS, and microcapillary investigation of the local corrosion mechanisms of WC-Co hardmetal. *Journal of the Electrochemical Society*, 155. 2008, S. C415-C426
- [6] Lassner, E. et al.: Tungsten, tungsten alloys, and tungsten compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th, Completely revised edition, A 27. Weinheim, Deutschland: Wiley-VCH, 1996
- [7] Lassner, E.; Schubert, W.-D.: *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. New York, USA: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999
- [8] Plansee SE: Wolfram. Internet: <http://www.plansee.com/de/werkstoffe/wolfram.html>
- [9] Reichl, C. et al.: *World-Mining-Data*. Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft: Heft 31, 2016
- [10] Ruthhardt, R.: *Hartstoffe, Hartstoffschichten, Werkzeuge, Verschleißschutz*. Frankfurt, Deutschland: Werkstoff-Informationsgesellschaft, 1997

- [11] Shedd, K.B.: Tungsten recycling in the United States in 2000. U.S. Geological Survey. Virginia, US, 2005; Internet: <https://pubs.usgs.gov/of/2005/1028/2005-1028.pdf>
- [12] Wolfram Bergbau und Hütten AG, 2004; Internet: [http://www.wolfram.at/wolfram\\_at/wDeutsch/produkte/index3223655460navidW268800000000.html?navid=8](http://www.wolfram.at/wolfram_at/wDeutsch/produkte/index3223655460navidW268800000000.html?navid=8)
- [13] Zeiler, B.: Recycling von Hartmetallschrotten. Hartstoffe, Hartstoffschichten, Werkzeuge, Verschleißschutz. Frankfurt, Deutschland: Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, 1997